

О.В. Коваленко, В.Ю. Воровський

Магнітний момент іонів Mn^{2+} , які обумовлюють феромагнітні властивості нанокристалів ZnO:Mn

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, м.Дніпро, Україна, kovalenko.dnu@gmail.com:

Приведено розрахунок магнітного моменту іонів Mn^{2+} в нанокристалах ZnO:Mn (2 ат%) отриманих методом ультразвукового піролізу аерозолі, які відповідають за феромагнітні властивості. З метою дослідження впливу структурних дефектів на значення магнітного моменту проведено термічну обробку зразків на повітрі. Розрахунок виконувався на основі аналізу кривих намагніченості та спектрів ЕПР. Показано, що дефектний стан нанокристалів ZnO:Mn має значний вплив на магнітний момент. Значення магнітного моменту для синтезованого зразку значно перевищують значення магнітного моменту в порівнянні з подібними нанокристалами отриманими іншими методами. Зроблено припущення, що такий результат обумовлений наявністю у намагніченості дефектних зразків додаткової складової. Окрім парамагнетизму іонів Mn^{2+} може існувати парамагнетизм дефектної оболонки нанокристалів ZnO:Mn. Після усунення структурних дефектів шляхом термічної обробки зразків на повітрі та у газовій суміші з воднем визначено магнітний момент для іонів Mn^{2+} , які формують феромагнітні властивості нанокристалів. Величина цього магнітного моменту дорівнює $0,02\mu_B$, де μ_B – магнітон Бору. Такі іони, згідно моделі зв'язаних магнітних поляронів, входять до складу феромагнітних кластерів та приймають участь у формуванні феромагнітних властивостей зразків.

Ключові слова: магнітний момент, ультразвуковий піроліз аерозолі, термічна обробка, водень.

Подано до редакції 20.06.2023; прийнято до друку 31.10.2023.

Вступ

Розбавлені магнітні напівпровідники (РМН) останнім часом знаходяться у центрі уваги у зв'язку з можливістю їх практичного використання при створенні приладів спінтроники [1]. Такі матеріали отримують шляхом легування напівпровідників атомами перехідних металів. Певну увагу в цьому плані заслужують нанокристали (НК) ZnO:Mn, які мають феромагнітні властивості (ФВ) при кімнатній температурі [2,3]. Основною вимогою до РМН є наявність великого значення намагніченості в стані насиченості M_s , яка залежить від магнітного моменту іону легуючої домішки. Фізичною природою ФВ таких матеріалів згідно моделі зв'язаних магнітних поляронів (ЗМП) [4] є магнітна взаємодія між домішковими іонами та власними дефектами кристалічної ґратки (КГ). При цьому власні дефекти, наприклад кисневі вакансії (V_o), виступають у якості

посередників при обмінній взаємодії між домішковими іонами. Магнітний полярон - це захоплений кисневою вакансією V_o електрон, який взаємодіє з 3d електронами домішкових іонів. Під час такої взаємодії магнітні моменти іонів орієнтуються в одному напрямку. Це приводить до утворення локальних феромагнітних кластерів, які обумовлюють ФВ зразка із значенням магнітного моменту μ_f . При цьому електрони пов'язані з кисневими вакансіями V_o взаємодіють з домішковими іонами, що знаходяться в межах радіуса орбіт цих електронів. Іони, які знаходяться за межами дії орбіт цих електронів обумовлюють парамагнітні властивості (ПВ) зразку із значенням магнітного моменту μ_p . Під час синтезу зразків з більшою концентрацією магнітної домішки одним і тим же методом концентрація вакансій V_o не змінюється, але відбувається зміна розподілу розташування домішкових іонів у КГ. При цьому все більша частина іонів не об'єднуються із вакансіями

V_0 , а зближуються та мають можливість безпосередньо взаємодіяти один із одним. Такий механізм магнітної взаємодії приводить до утворення антиферомагнітних кластерів із значенням магнітного моменту μ_a , які зменшують намагніченість зразків [4]. Таким чином, в залежності від розташування у КГ, домішкові іони можуть знаходитись у феромагнітному, парамагнітному та антиферомагнітному станах. Проблема розрахунку магнітних моментів домішкових іонів РМН є актуальною, оскільки ця інформація дозволить краще зрозуміти механізм феромагнітного упорядкування, а також дає можливість вдосконалити методи термічної обробки (ТО) таких матеріалів. Метою цієї роботи є оцінка магнітного моменту іонів Mn^{2+} в зразках НК $ZnO:Mn$, отриманих методом ультразвукового піролізу аерозолу (УПА), які відповідають за формування ФВ.

I. Експериментальна частина

Середній магнітний момент μ може бути визначений на основі аналізу кривих намагніченості зразків шляхом відокремлення парамагнітної складової. В роботі [5] після проведення аналізу кривих намагніченості зразків НК $ZnO:Mn$ (25 ат.%) отриманих золь-гель методом було встановлено середнє значення магнітного моменту іонів Mn^{2+} $\mu = 3,5\mu_B$. Подібний аналіз проведений у роботі [6] для НК $ZnO:Mn$ (3,9 ат.%) отриманих методом термічного розкладу показав, що середній магнітний момент таких зразків має значення $\mu = 4,2\mu_B$. В приведених роботах НК були отримані при високих температурах синтезу в рівноважних умовах. Нами були отримані зразки $ZnO:Mn$ (2ат.%) при нерівноважних умовах методом УПА. Такі зразки мають дефектну структуру у вигляді кристалічного ядра та дефектної оболонки із значною кількістю власних дефектів [7]. В цих матеріалах магнітний момент іонів Mn^{2+} , які обумовлюють ФВ, до цього часу не визначався.

Середній магнітний момент μ на один атом домішки розраховується, як результат сумарної дії магнітних моментів іонів у різних станах.

$$\mu = M/N_{Mn} = (\mu_f \cdot N_f + \mu_p \cdot N_p - \mu_a \cdot N_a)/N_{Mn}, \quad (1)$$

де M – питома намагніченість зразка, μ_f , μ_p , μ_a – відповідні магнітні моменти домішкових атомів, а N_f , N_p , N_a - концентрації іонів у феромагнітному, парамагнітному, антиферомагнітному станах; N_{Mn} – загальна концентрація домішки.

При малих концентраціях домішкових іонів антиферомагнітною складовою можна знехтувати. Таким чином, для визначення магнітного моменту μ феромагнітних іонів необхідно із кривої намагніченості відокремити парамагнітну складову та розрахувати концентрацію іонів N_f у феромагнітному стані.

В даній роботі аналізуються магнітні характеристики зразків $ZnO:Mn$ з концентрацією Mn 2 ат.%, які були отримані методом УПА [8]. Крім синтезованих зразків проводився аналіз кривих

намагніченості зразків після короткотермінової ТО при $T = 550^\circ C$ та при $T = 850^\circ C$ на протязі 20 хв., а також після ТО при $T = 850^\circ C$ протягом 1 год. (рис.1а). З наведених магнітних характеристик зразків можливо зробити висновок, що криві намагніченості не мають стану насичення. Це є ознакою наявності у зразках додаткової парамагнітної складової. Кількість парамагнітної фази визначається кутом нахилу ліній дотичних до експериментальних кривих. Відомо, що парамагнітні властивості зразків мають лінійну залежність від магнітного поля H , а їх намагніченість розраховується як $M = \chi H$, де χ – питома сприйнятливість. Тому існує можливість відокремлення парамагнітної складової з експериментальних кривих намагніченості та визначення питомої намагніченості зразків у стані насичення M_s (рис.1б). Після проведення такого аналізу було визначено магнітні характеристики зразків (табл.1). Показано, що ТО приводить до зменшення питомої намагніченості M_s та питомої сприйнятливості χ зразків.

Так синтезований зразок має значення намагніченості у стані насиченості $M_s=0,028$ Гс·см³/г, а після ТО при $T = 550^\circ C$ на протязі 20 хв. це значення зменшується майже втричі ($M_s = 0,01$ Гс·см³/г). Після ТО цього зразка при $T = 850^\circ C$ на протязі 20 хв. ФВ зникають. НК стають парамагнітними із значенням питомої сприйнятливості $\chi = 2,53 \times 10^{-6}$ ему/г·Ое. Термічна обробка зразків при $T = 850^\circ C$ протягом 1 год. призводить до повного зникнення магнітних властивостей НК.

Таким чином, наявність у зразках парамагнітної фази свідчить про те, що не всі іони Mn^{2+} приймають участь у формуванні ФВ НК $ZnO:Mn$. Частина їх із загальної кількості N_{Mn} легуючої домішки Mn є парамагнітними. У відповідності до теоретичної моделі ЗМП [4] магнітоактивними є іони Mn^{2+} , які розташовані між вузлами КГ на невеликій відстані від кисневих вакансій. Саме від концентрації таких, близько розташованих та магнітно зв'язаних іонів Mn^{2+} (N_f) залежать ФВ зразків НК $ZnO:Mn$. Інша частина міжвузлових іонів Mn^{2+} (N_p) обумовлюють парамагнітні властивості (ПВ) зразків. Є також певна частина іонів Mn^{2+} (N_0), які знаходяться у вузлах КГ ZnO (N_0) та не приймають участі у формуванні магнітних властивостей коли поруч немає кисневих вакансій. Доказом цього є зменшення намагніченості M_s після ТО зразків на повітрі при одночасному зростанні кількості вузлових іонів N_0 , яка визначається за допомогою методу ЕПР. Тому загальна кількість іонів Mn^{2+} (N_{Mn}) у КГ ZnO повинна розраховуватись відповідно до рівняння:

$$N_{Mn} = N_f + N_p + N_0. \quad (2)$$

Якщо кількість феромагнітних іонів N_f визначити як $N_f = M_s/\mu$, а кількість парамагнітних N_p іонів Mn^{2+} отримати із відомого рівняння Кюрі:

$$\chi = N_p(\mu)2/3kT, \quad (3)$$

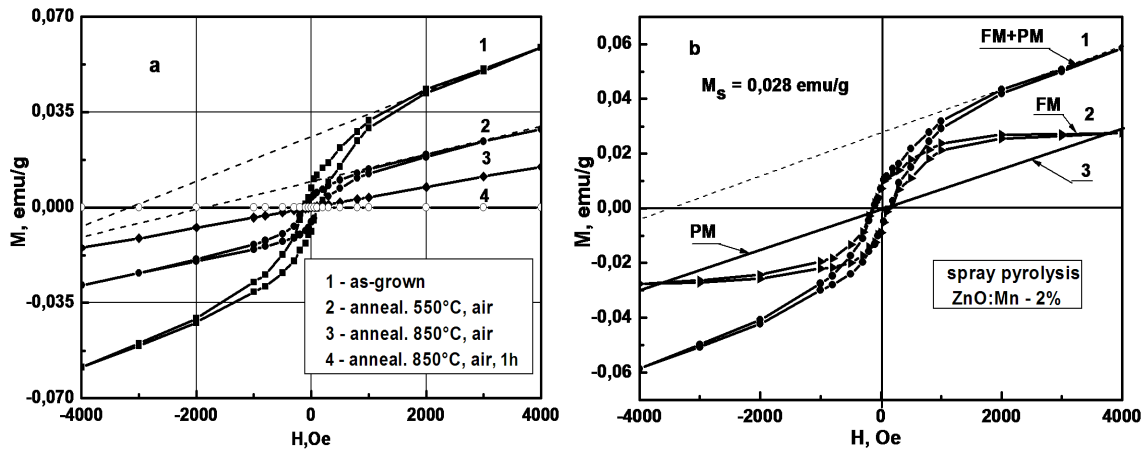


Рис.1. Криві намагніченості зразків НК ZnO:Mn -2ат.% (а) [8]: 1 – синтезований зразок, 2 – зразок після ТО на повітрі при T= 550 °С, 20 хв., 3 – зразок після ТО на повітрі при T= 850 °С , 20 хв., 4 – зразок після ТО на повітрі при T= 850 °С, 1 год. Розклад експериментальної кривої намагніченості зразка (1) на феромагнітну (FM) та парамагнітну (PM) складові (б).

Таблиця 1.

Складові намагніченості зразків НК ZnO:Mn (2ат.%)

№ п/п	Тип зразків	Феромагнітна складова	Парамагнітна складова
		$M_s, \text{emu/g}$	$\chi, \text{emu/g}\cdot\text{Oe}$
1	Синтезований зразок ZnO:Mn (2ат.%)	0,028	$7,35 \times 10^{-6}$
2	Зразок після ТО при T = 550°C, 20 хв.	0,01	$5,50 \times 10^{-6}$
3	Зразок після ТО при T = 850°C, 20 хв.	-	$2,53 \times 10^{-6}$
4	Зразок після ТО при T = 850°C, 1 год.	-	-

де χ – питома магнітна сприйнятливості парамагнітних іонів Mn^{2+} ; k – постійна Больцмана, T – температура зразку, то на підставі (2) маємо квадратне рівняння відносно середнього значення магнітного моменту :

$$\mu - \mu \frac{M_s}{(N_{Mn} - N_0)} - \frac{\chi 3kT}{(N_{Mn} - N_0)} = 0, \quad (4)$$

Концентрацію вузлових N_0 іонів Mn^{2+} визначаємо методом ЕПР шляхом аналізу ліній надтонкої структури (НТС) спектрів ЕПР та розрахунку їх інтегральних площин. Спектри ЕПР усіх зразків (рис. 2а) були нормовані по масі речовини. Розрахунок концентрації вузлових іонів Mn^{2+} проводився згідно формули:

$$N_0 = N_e S / S_e, \quad (5)$$

де N_e - концентрація іонів Mn^{2+} в еталонному зразку $CuSO_4 \cdot 6H_2O$ ($N_e = 2,4 \cdot 10^{21} \text{ 1/г}$); S – загальна інтегральна площа ліній НТС спектру ЕПР зразку; S_e – інтегральна площа ліній спектру ЕПР еталонного зразку у відносних одиницях.

Особливістю спектрів ЕПР зразків отриманих методом УПА (рис. 1а, лінія1) є їх асиметрична форма. Вона є наслідком наявності у зразках феромагнітних кластерів та структурних дефектів КГ, які приводять до локальної структурної неупорядкованості навколо іонів Mn^{2+} , наприклад дислокацій.

Збільшення інтенсивності ліній НТС під час ТО

(рис. 2а) свідчить про те, що іони Mn^{2+} займають місця у вузлах КГ ізовалентно заміщуючи іони Zn^{2+} та стають вузловими іонами. Після ТО зразка НК ZnO:Mn на повітрі при $T = 850^\circ\text{C}$ майже всі структурні дефекти зникають, асиметрія спектру також майже зникає. Спектр ЕПР зразка містить тільки лінії НТС та широкую лінію поглинання, обумовлену дипольною взаємодією іонів Mn^{2+} . Велика інтенсивність ліній НТС свідчить про значну кількість іонів Mn^{2+} , які прийняли участь у легуванні НК ZnO. Асиметрична структура спектрів ЕПР ускладнює аналіз ліній НТС. Тому нами проводилась процедура виділення ліній НТС із спектрів ЕПР шляхом відокремлення від експериментальної лінії (1) лінії усереднення (2) – пунктирна лінія на рис. 2б. Результати розрахунків концентрації N_0 вузлових іонів Mn^{2+} для всіх зразків та їх відсоткове співвідношення до загальної концентрації іонів N_{Mn} наведено в табл. 2. Слід відзначити, що отримане значення кількості вузлових N_0 іонів Mn^{2+} у синтезованому зразку $N_0 = 2,2 \cdot 10^{17} \text{ 1/г}$ практично співпадає із результатами отриманими у роботі [9] для зразку ZnO:Mn (2 ат.%), де встановлено, що $N_0 = 3,1 \cdot 10^{17} \text{ 1/г}$.

Отримані результати свідчать про низький рівень легування НК ZnO домішкою Mn під час синтезу методом УПА. У порівнянні із загальною концентрацією іонів Mn^{2+} (при 2 ат% величина $N_{Mn} = 1,49 \cdot 10^{20} \text{ 1/г}$) концентрація вузлових N_0 іонів Mn^{2+} у синтезованих зразках складає приблизно 0,15%. Такий результат слід очікувати тому, що

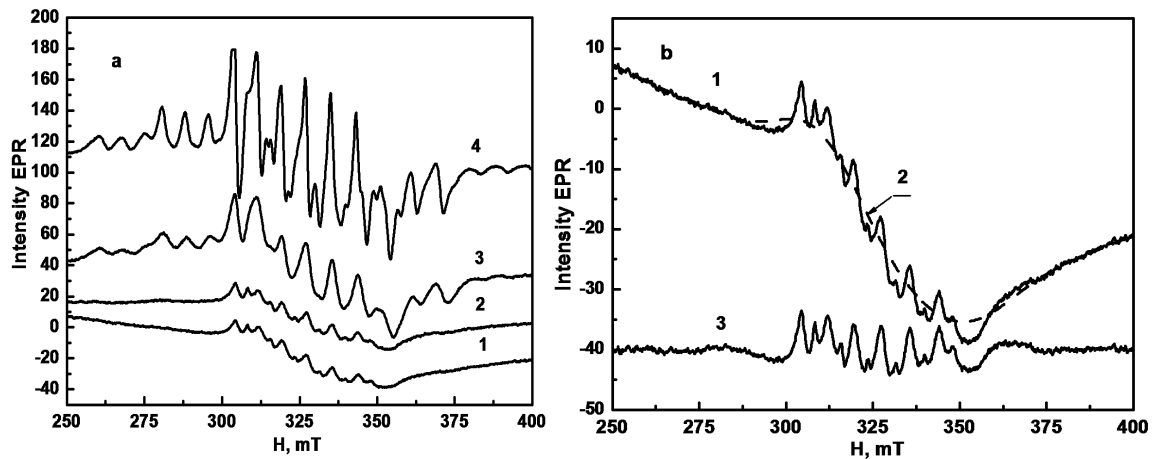


Рис.2. Спектри ЕПР зразків НК ZnO:Mn (2 ат.%) (а): 1 – синтезований зразок; 2 – зразок після ТО на повітрі при $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 хв.; 3 – зразок після ТО на повітрі при $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 хв.; 4 – зразок після ТО на повітрі при $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 год. Спектр ЕПР синтезованого зразку (б): 1- експериментальна лінія; 2 – усереднена лінія (пунктирна лінія); 3 - відокремлена лінія НТС іонів Mn^{2+} .

Таблиця 2.

Концентрація іонів Mn^{2+} (N_0, N_f, N_p) та значення магнітного моменту μ

№ п/п	Тип зразків ZnO:Mn (2ат.%)	$N_0 \cdot 10^{17}$, 1/Г	N_0/N_{Mn} , %	$N_f \cdot 10^{17}$, 1/Г	$N_p \cdot 10^{20}$, 1/Г	μ , μ_B
1	Синтезований зразок	2,2	0,15	3,5	1,477	8,5
2	ТО при $T = 550^{\circ}\text{C}$, 20 хв	3,6	0,24	1,6	1,475	6,6
3	ТО при $T = 850^{\circ}\text{C}$, 20хв	35,0	2,3	-	1,445	5,1
4	ТО при $T = 850^{\circ}\text{C}$, 1 год.	84,0	5,6	-	-	-

процес легування під час синтезу відбувається в нерівноважних умовах протягом короткого терміну (7 – 10 с). Під час ТО синтезованого зразку при $T=550^{\circ}\text{C}$ кількість вузлових іонів Mn^{2+} збільшується до 0,24%, але навіть після ТО при $T = 850^{\circ}\text{C}$ на протязі 1 год. вона не перевищує 5,6%. Результати розрахунків значення μ відповідно до рівняння (4) також приведено у табл. 2. Отримані значення μ були використані для визначення кількісного складу іонів Mn^{2+} у КГ НК ZnO:Mn (2 ат.%). Концентрацію N_p парамагнітних іонів Mn^{2+} було визначено із рівняння (2). Загальні концентрації іонів Mn^{2+} (N_0, N_f, N_p) в зразках наведені в табл. 2.

Проведені розрахунки показали, що дефекти КГ мають значний вплив на магнітний момент μ . Синтезований зразок має магнітний момент $\mu = 8,5\mu_B$. Це значення зменшується під час відпалу зразку при $T = 550^{\circ}\text{C}$, 20 хв. до величини $\mu = 6,6\mu_B$, а при $T = 850^{\circ}\text{C}$ 20 хв. – до величини $\mu = 5,1\mu_B$. З табл. 1 слідує, що значення питомої сприйнятливості χ , яка входить у рівняння (3), після ТО також буде зменшуватись. При цьому значення μ (а також значення χ) залишаються достатньо великими в порівнянні з даними, які були отримані в роботах [5,6]. Можливо, що такі значення питомої сприйнятливості χ обумовлені присутністю додаткового джерела парамагнетизму, яке дає внесок у парамагнітну складову намагніченості зразків. Таким джерелом може бути парамагнетизм деформованого поверхневого шару КГ НК ZnO:Mn. Відомо, парамагнітними властивостями володіють не

тільки атоми, а також структурні дефекти КГ з непарною кількістю електронів. В роботі [10] встановлено збільшення магнітної сприйнятливості χ після деформації монокристалів Zn. Показано, що це явище обумовлене появою у монокристалах поверхневого деформаційного шару з дефектами типу дислокації. Можливо, що поверхневий шар в таких монокристалах насправді пов'язан з оксидом цинку. Хімічне видалення цього шару призводить до зникнення магнітних ефектів. Відомо, що НК ZnO:Mn (2 ат.%) мають дефектну структуру у вигляді бездефектного ядра та дефектної оболонки [7]. Тому можливо зробити припущення, що такий приповерхневий шар НК може мати структурні дефекти – дислокації, набувати парамагнітних властивостей та надавати внесок у парамагнітну складову намагніченості зразків.

Для виключення впливу дефектів на розрахунок магнітного моменту μ було проведено додатково аналіз кривих намагніченості та спектрів ЕПР зразків НК ZnO:Mn (2ат.%) [11] отриманих після ТО на повітрі при $T = 850^{\circ}\text{C}$, 20 хв. та наступної ТО у водні при $T = 550^{\circ}\text{C}$. Після ТО на повітрі більшість структурних дефектів у КГ зникають, а зразок набуває парамагнітних властивостей із значенням питомої сприйнятливості $\chi = 2,53 \cdot 10^{-6}$ emu/g·Oe (рис.3а). Після наступного ТО у водні зразок переводиться у феромагнітний стан, при якому крива намагніченості має чіткий стан насиченості. Доказом відсутності структурних дефектів (дислокацій) після відпалу

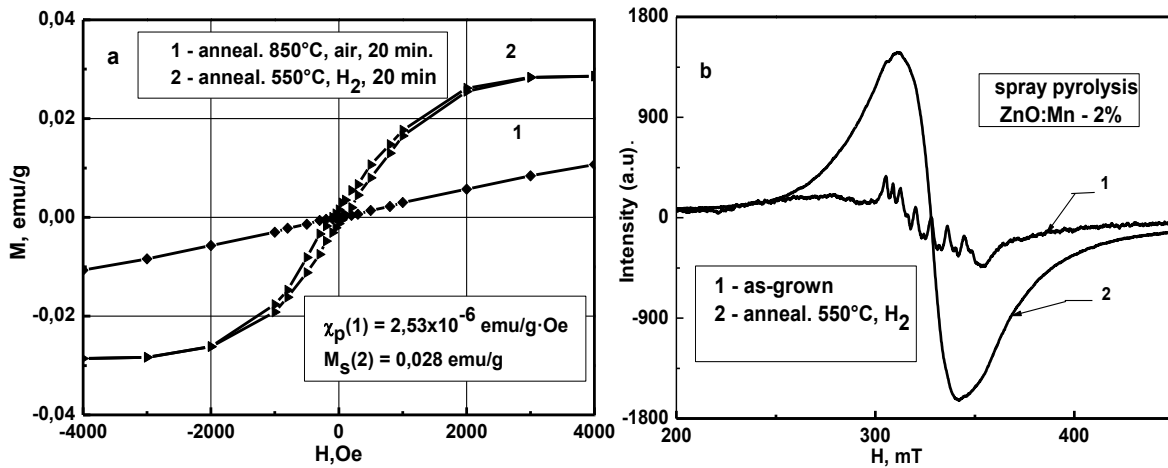


Рис.3. Криві намагніченості (а) та спектри ЕПР (б): 1 – зразок після ТО на повітрі при $T = 850^{\circ}\text{C}$ протягом 20 хв., 2 – зразок після наступного ТО у водні при $T = 550^{\circ}\text{C}$ протягом 20 хв. [11].

зразку у водні є симетричність лінії поглинання спектру ЕПР (рис. 3б). Ця лінія є безструктурною та має велику інтенсивність. Значне збільшення амплітуди лінії ЕПР обумовлене дією водню, який утворює в НК велику кількість власних дефектів, кисневих вакансій, гідроксильних груп, а також комплексів $(V_o + H)^{2+}$ [12]. Всі ці дефекти мають електрони з незкомпенсованими спініми тому дають додатковий внесок в лінію поглинання спектру ЕПР. При цьому, відновлення ФВ відбувається як наслідок взаємодії на поверхні НК кисневих вакансій V_o та міжвузлових іонів Mn^{2+} . Ці іони залишилися після відпалу зразку на повітрі при $T = 850^{\circ}\text{C}$ та обумовлювали його ПВ.

Таким чином, наявність вакансій V_o та міжвузлових іонів Mn^{2+} у відповідності до моделі ЗМП створює умови для виникнення ФВ. Важливим результатом є те, що крива намагніченості після ТО у водні має стан насиченості. Це свідчить про те, що кількість кисневих вакансій V_o перевищує кількість домішкових іонів Mn^{2+} : $N(V_o) > N(Mn^{2+})$. Завдяки великій кількості V_o під час ТО у водні практично всі міжвузлові, парамагнітні іони Mn^{2+} приймають участь в утворенні феромагнітних кластерів. Таким чином, парамагнітні іони стають

феромагнітними. Важливо відмітити, що кількість міжвузлових іонів Mn^{2+} після відпалу у водні при низькій температурі ($T = 550^{\circ}\text{C}$) не змінюється, тому $N_f = N_p = 1,445 \cdot 10^{20} / \text{г}$. Ця кількість приблизно рівна загальній кількості домішкових іонів ($N_{Mn} = 1,49 \cdot 10^{20} / \text{г}$) в синтезованих зразках. В свою чергу, тепер можна провести коректний розрахунок магнітного моменту феромагнітних іонів Mn^{2+} з відношення

$$\mu_f = M_s / N_f = 0,02 \mu_B.$$

Висновки

В роботі проведено розрахунок середнього магнітного моменту μ іону Mn^{2+} в НК ZnO:Mn (2 ат.%) при різних дефектних станах КГ, які досягалися шляхом ТО зразків. На підставі експериментальних досліджень зроблено припущення про те, що іони Mn^{2+} , які заміщують іони Zn^{2+} у вузлах КГ ZnO, не приймають участь у формуванні ФВ зразків. Проведений розрахунок кількості вузлових іонів Mn^{2+} (N_0) показав низький рівень легування НК ZnO домішкою Mn під час синтезу методом УПА. Доведено, що дефектний приповерхневий шар НК ZnO:Mn має ПВ та дає додатковий внесок у парамагнітну складову намагніченості зразків. ТО зразків на повітрі приводить до зменшення та зникнення ФВ. Для виключення впливу дефектів на розрахунок μ була запропонована процедура послідовного короткотермінової ТО зразків на повітрі, а потім у водні. Після такої ТО зразок знову стає феромагнітним, а кількість феромагнітних іонів Mn^{2+} стає рівною кількості парамагнітних іонів Mn^{2+} . На підставі цього проведено розрахунок значення магнітного моменту μ_f феромагнітних іонів Mn^{2+} , які згідно моделі ЗМП, входять до складу феромагнітних кластерів. Це значення дорівнює: $\mu_f = 0,02 \mu_B$. Отримані результати дозволяють зрозуміти механізм феромагнітного упорядкування, а також дають можливість вдосконалити методи ТО для отримання нанокристалів з передбачуваними фізичними властивостями.

Коваленко О. В. – д.ф.-м.н., професор, завідувач кафедри прикладної радіофізики, електроніки та наноматеріалів.

Воровський В. Ю. – завідувач лабораторії кафедри прикладної радіофізики, електроніки та наноматеріалів.

- [1] T. Dietl, H. Ohno, *Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures*, Rev. Mod. Phys., 86, 187 (2014); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.187>.
- [2] K. Sebayang, D. Aryanto, S. Simbolon et al., *Effect of sintering temperature on the microstructure, electrical and magnetic properties of Zn_{0.98}Mn_{0.02}O material*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 309, 012119 (2018); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/309/1/012119>.
- [3] M. Mustaqima, C. Liu, *ZnO-based nanostructures for diluted magnetic semiconductor*, Turkish Journal of Physics, 38 (3), 429 (2014); <https://doi.org/10.3906/fiz-1405-17>.
- [4] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, *Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides*, J. Nature Mater., 4 173 (2005); <https://doi.org/10.1038/nmat1310>.
- [5] A.M. Abdel Hakeem, *Room-temperature ferromagnetism in Zn_{1-x}Mn_xO*, J. Magn. Magn. Mater., 322 (6), 709 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.10.046>.
- [6] M. El-Hilo, A.A. Dakhel, *Structural and magnetic properties of Mn-doped ZnO powders*, J. Magn. Magn. Mater., 323, 2202 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.03.031>.
- [7] O. V. Kovalenko, M. F. Bulaniy, V. Y. Vorovskiy, O.V. Khmelenko, *Photoluminescence and EPR spectrum of ZnO:Mn nanocrystals*, Journal of Physics and Electronics 26 (1), 69 (2018); <https://doi.org/10.15421/331811>.
- [8] O.V. Kovalenko, V.Yu. Vorovsky, O.V. Khmelenko, *The effect of heat treatment on the magnetic properties of ZnO:Mn nanocrystals obtained by ultrasonic aerosol pyrolysis*, Functional Materials 27(4), 687 (2020); <https://doi.org/10.15407/fm27.04.687>.
- [9] A. Abdel-Galil, M.R. Balboul, A. Sharaf, *Synthesis and characterization of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors*, Phys B, 477, 20 (2015); <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2015.08.001>.
- [10] O.V. Brodovyy, et al., *Magnetic Deformation Effect*, Usp. Fiz. Met., 2, 131 (2001); <https://doi.org/10.15407/ufm.02.02.131>.
- [11] O.V. Kovalenko, V.Yu. Vorovsky, O.V. Khmelenko, O.I. Kushnerov, *Effect of short-term heat treatment in the hydrogen on magnetic properties of ZnO:Mn nanocrystals*, Journal Physics and Chemistry of Solid State, 23 (3), 569 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.569-574>.
- [12] E. V. Lavrov, F. Herklotz, and J. Weber, *Identification of two hydrogen donors in ZnO*, Phys. Rev. B 79, 165210 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.165210>

O.V. Kovalenko, V.Yu. Vorovsky

Magnetic moment of Mn^{2+} ions that are responsible for the ferromagnetic properties of ZnO:Mn nanocrystals

Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine, kovalenko.dnu@gmail.com

The calculation of the magnetic moment of Mn^{2+} ions in ZnO:Mn (2 at%) nanocrystals obtained by ultrasonic pyrolysis of aerosol which are responsible for their ferromagnetic properties is given. In order to investigate the influence of structural defects on the value of magnetic moment the samples were heat treated in air. The calculation was performed on the basis of the analysis of magnetization curves and EPR spectra. It was shown that the defective state of ZnO:Mn nanocrystals has a significant effect on the magnetic moment. The values of magnetic moment for the synthesized sample significantly exceed the values of magnetic moment compared to similar nanocrystals obtained by other methods. The assumption is made that this result is due to the presence of an additional component in the magnetization of the defective samples. In addition to the paramagnetism of Mn^{2+} ions, there may be the paramagnetism of the defective shell of ZnO:Mn nanocrystals. After the elimination of structural defects by heat treatment of samples in air and in a gas mixture with hydrogen, the magnetic moment for Mn^{2+} ions, which form the ferromagnetic properties of nanocrystals, was determined. The value of this magnetic moment is $0.02\mu_B$, where μ_B is the Bohr magneton. Such ions, according to the model of bound magnetic polarons, are part of ferromagnetic clusters and take part in the formation of the ferromagnetic properties of the samples.

Keywords: magnetic moment, nanocrystals, ultrasonic aerosol pyrolysis, heat treatment, hydrogen.